

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269572

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C22C 1/04

B22F 1/00

C22C 1/00

C22C 19/00

C22C 23/00

C22C 45/00

(21)Application number : 10-076114 (71)Applicant : JAPAN METALS & CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1998 (72)Inventor : TERASHITA NAOKATSU
TAKAHASHI MASASHI
KOBAYASHI KENICHI
SASAI KOUJI**(54) PRODUCTION OF AMORPHOUS MAGNESIUM-NICKEL BASE HYDROGEN STORAGE ALLOY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply obtain in a short time an alloy, into which hydrogen can be absorbed in a short time and in which hydrogen discharging temp. is low by mixing and melting third elements such as Mg, Ni and Al in specified ratios, executing a mechanical alloying treatment to the obtd. alloy to obtain amorphism.

SOLUTION: A mixture represented by a general formula Mg_xNiMy composed of Mg, Ni and element M (wherein, M is one or more elements among B, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Sn, Ba, Hf, Ta, La, Ce, Pr, Nd and Sm, $0.5 \leq x \leq 3.5$, $0 < y \leq 0.5$) is melted in advance, and the obtd. molten alloy is cast into a mold. This alloy cast block is crushed and a mechanical alloying treatment is executed. At this time, it is desirable that a pseudo binary system alloy is melted and crushed, and a prescribed quantity of Ni is blended to this alloy, and milling is applied. In this way, an amorphous Mg-Ni base hydrogen storage alloy, into which hydrogen is absorbed within about 10 min and can be discharged at about 150° C, is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269572

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
|-------------------------------------|-------|---------|--------|
| C 2 2 C | 1/04 | C 2 2 C | 1/04 E |
| B 2 2 F | 1/00 | B 2 2 F | 1/00 E |
| C 2 2 C | 1/00 | C 2 2 C | 1/00 A |
| | 19/00 | | N |
| | | | F |
| | | 19/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-76114

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月24日

(71) 出願人 000231372

日本重化学工業株式会社
東京都中央区日本橋小網町8番4号(72) 発明者 寺下 尚克
茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日
本重化学工業株式会社筑波研究所内(72) 発明者 高橋 昌志
茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日
本重化学工業株式会社筑波研究所内(72) 発明者 小林 賢一
茨城県つくば市東光台5丁目9番6号 日
本重化学工業株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウム-ニッケル合金に他の第3元素
(M元素) が均質に合金化すると共に非晶質化したマグ
ネシウム-ニッケル系合金を簡単に製造すること。【解決手段】 マグネシウム、ニッケルおよび下記M元素
からなる混合物を予め溶製し、ついでこの溶製した合金
をメカニカルアロイング処理して非晶質化させる、非晶
質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法。一般式: $Mg_x Ni My$ $0.5 \leq x \leq 3.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ (M=B、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、
Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ba、Hf、Ta、L
a、Ce、Pr、NdおよびSmのうちから選ばれる一種以上の
元素)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム、ニッケルおよび下記M元素からなる混合物を予め溶製し、ついでこの溶製した合金をメカニカルアロイング処理して非晶質化させることを特徴とする非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法。一般式： $Mg_x Ni My$
 $0.5 \leq x \leq 3.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$

(M=B、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ba、Hf、Ta、La、Ce、Pr、NdおよびSmのうちから選ばれる一種以上の元素)

【請求項2】 メカニカルアロイング処理に当たって、溶製したのち粉碎した擬二元系合金とNiとを配合してミリングを施すことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法に関し、特に、分散輸送・貯蔵用合金として、または燃料電池用材料として好適に用いられる非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の有利な製造方法について提案する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金には、ミッシュメタル(Mm)のような希土類金属とニッケルを溶融して合金化させたMm-Ni系水素吸蔵合金やチタン、ジルコニウム、マンガン、クロム等の元素を混合溶融して作製したTi-MnまたはZr-Mn系の水素吸蔵合金などが知られている。これらの水素吸蔵合金は、10 atm以下の圧力で、かつ、常温付近で水素を吸蔵・放出するという特性があり、電池の負極として多用されている。

【0003】一方、250℃以上の高温で水素を吸蔵・放出する合金としてMg₂Ni合金が知られている。このMg₂Ni合金は、上記希土類-Ni系水素吸蔵合金やZr-Mn系水素吸蔵合金と比べて、合金重量あたり2倍以上の水素を吸蔵するので、貯蔵用、輸送用等の用途に用いる水素吸蔵合金として有望ではあるが、上述したとおり水素吸蔵放出温度が高すぎて実用化しにくいという課題があった。

【0004】これに対して最近、Mg₂Ni合金のようなマグネシウム系水素吸蔵合金に、希土類元素-遷移金属元素を混合することにより、水素吸蔵放出温度および圧力を低くする技術が提案されている(特開平7-126774号公報参照)。

【0005】さらに、最近では、非晶質化したMg₂Ni系水素吸蔵合金が提案され(例えば、日本金属学会誌第60巻第7号(1996)P.685~692参照)、水素放出温度の低下、例えば、放出温度が150℃まで低下させ得るものも報告されている。

【0006】さて、最近、水素吸蔵合金の製造に当たっ

て、溶融によることなしに、いわゆる高速ボールミルを使ったメカニカルアロイング法にて水素吸蔵合金を製造するという技術が提案されている。即ち、特開平4-323333号公報、4-323334号および4-323335号公報に記載の技術は、合金化率の高い水素吸蔵合金を得るために、Mg粉末、Ni粉末等の2種以上の異種金属の粉末を、粉碎ボールと一緒に高速ボールミルのミルポットへ装入し、合成粉碎加速度比G=30以上で、かつ、1.9以下の自転、公転角速度比率でミルポットを回転させ、メカニカルアロイング作用を加えて水素吸蔵合金を製造する方法である。

【0007】その他、MgNi合金にT金属(Tは、3d遷移金属元素)粉末を混合してメカニカルアロイング処理して非晶質水素吸蔵合金を製造したという報告がなされている(ジャーナル・オブ・アロイス・アンド・コンパウンズ 260 (1997) p. 143~146参照)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の特開平4-323333号公報、4-323334号公報および4-323335号公報に記載の技術は、MgとNiまたはその他の添加金属との合金化率を高めるために開発された技術であり、上述のように30G以上の合成粉碎加速度比と、1.9以下の自転、公転角速度比率でミルポットを回転させ、メカニカルアロイング処理することが必要である。しかし、これらの従来技術は、合金を得るために30G以上の合成粉碎加速度比を必要とし、しかも得られた合金は、非晶質化されていないので水素吸蔵放出温度が高く、水素を吸蔵させるのに要する時間(水素吸蔵速度)も長時間かかるという課題があった。

【0009】また、上記ジャーナル・オブ・アロイス・アンド・コンパウンズ 260 (1997) p. 143~146に記載された技術については、予め合金化されたMg-Ni合金に他の元素粉末を添加して80時間程度のメカニカルアロイング処理を行うことによりMg-Ni合金に第3元素が合金化された非晶質の水素吸蔵合金を製造する方法である。しかし、Fe、CoおよびCu以外の元素が完全に非晶質化されなかったとも報告しており、さらにメカニカルアロイングに要する時間も長時間を必要とするという課題を残していた。

【0010】本発明の主たる目的は、マグネシウム-ニッケル合金に他の第3元素(M元素)が均質に合金化すると共に非晶質化したマグネシウム-ニッケル系合金を簡単に製造することにある。本発明の他の目的は、酸化等の被毒を受けることなく、かつ短時間のメカニカルアロイング処理によって第3元素が均質に合金化すると共に非晶質化させることにある。本発明のさらに他の目的は、短時間で水素を吸蔵する特性を有し、かつ水素放出温度が低下するマグネシウムニッケル系水素吸蔵合金を提供するところにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】従来技術が抱える上記課題を解決するために鋭意研究した結果、発明者らは、以下に述べる事項を要旨とする課題解決のための手段に想到した。すなわち、本発明は、マグネシウム、ニッケルおよび下記M元素からなる混合物を予め溶製し、ついでこの溶製した合金をメカニカルアロイング処理して非晶質化させることを特徴とする非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法。

一般式： $Mg_x Ni My$

$0.5 \leq x \leq 3.5, 0 < y \leq 0.5$

(M=B、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ba、Hf、Ta、La、Ce、Pr、NdおよびSmのうちから選ばれる一種以上の元素)

【0012】本発明において、メカニカルアロイング処理に当たっては、溶製し粉碎した擬二元系合金とNiとを配合してミリングに供することが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明にかかる非晶質マグネシウムニッケル系水素吸蔵合金の製造方法の特徴は、所定量のマグネシウム、ニッケルおよび特定の第3元素を予め混合溶融して合金化させて、鑄型内に鑄込み、その後粉碎し、次いで粉碎したその合金をメカニカルアロイング処理するという一連の処理にある。ここで、最後にメカニカルアロイング処理を施す理由は、溶融法によって得た結晶質合金を非晶質化することにある。

【0014】以下、本発明の方法について具体的に説明する。

(1) 合金の溶製

本発明ではまず、マグネシウム、ニッケルおよびM金属(M:B、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ba、Hf、Ta、La、Ce、Pr、NdおよびSmのうちから選ばれた一種以上の元素。)を、一般式： $Mg_x Ni My$ ($0.5 \leq x \leq 3.5, 0 \leq y \leq 0.5$)を満足するように混合調整し、得られた混合物をアルゴン雰囲気の高真空溶解炉にて装入して溶解することにより、一般式： $Mg_x Ni My$ で表される水素吸蔵合金を溶製する。

【0015】通常、マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金は、合金の安定化という観点からは、 Mg_2Ni 金属間化合物(二元系合金)の形態をとるように予め原料を混合調整して溶製しておくことが好ましいが、第3元素(M元素)を金属粉の形で添加した場合に、均質な合金が得られるかどうか不明であった。この点について、発明者らの研究によれば、前記一般式中のxおよびyが上記の範囲であれば $Mg_x Ni My$ の擬二元系 $MgNi$ 基合金が得られることがわかった。つまり、本発明は、この擬二元系合金を出発材料として $Mg_x Ni My$ 水素吸蔵合金を製造する方法である。

【0016】なお、マグネシウムとニッケルの配合割合

によっては、水素を吸蔵放出しない $MgNi_2$ 合金相が晶出するので、 $Mg_x Ni My$ 合金を溶製するにあたり、 Mg 量2.0に対して Ni 量は $0.8 < Ni \leq 1.0$ 程度の配合として、少なくとも Mg_2Ni 相(母相)と $Mg-Mg_2Ni$ 共晶相の2相からなる合金を溶製することが好ましい。なお、この Ni については、もし溶製段階で不足することがあれば、後述するメカニカルアロイング処理の段階で不足分を添加することによって補充することができる。

【0017】ここで、上記一般式中のM元素の配合量yを $0 < y \leq 0.5$ とした理由は、M元素をこの程度は添加しないとM元素添加の効果が明確にあらわれないためである。ただし、この量が0.5を超えると溶解時にM元素の偏析が起こり、均質に合金化しないためである。

【0018】(2)メカニカルアロイング処理
上述したように溶製された結晶質水素吸蔵合金は、好ましくは100メッシュ以下の粒度のものに粉碎し篩分けし、合金の非晶質化のためのメカニカルアロイング処理を施す。図1は、かかるメカニカルアロイング処理に用いられるボールミルの断面図であり、図2は、ボールミル容器内のメカニカルアロイング処理時の合金の運動の様子を示す説明図である。このメカニカルアロイング処理は、合金粉末2および必要に応じて加えられる不足分の Ni 粉末と、粉碎ボール3とを図1に示す遊星型ボールミル1中に装入し、このミルの内部をアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気保持し、好ましくは回転速度100~200 r.p.m(合成粉碎加速度比3~6 G)で10~25時間程度のミリングを行う処理である。

【0019】本発明において採用するメカニカルアロイング処理(またはミリング処理)は、従来のメカニカルアロイング処理と異なるところは、回転速度(従来の合成粉碎加速度比 $G \geq 30$)に比べると極めて低くしたことにある。これは、予め溶製処理した合金を、メカニカルアロイング処理することで、均質に合金化したものを処理することによるものと考えられる。

【0020】なお、本発明の方法により得られた非晶質マグネシウムニッケル系合金は、従来のようにマグネシウム粉末、ニッケル粉末および添加元素粉末を、直接メカニカルアロイング処理することにより得た合金、またはマグネシウム-ニッケル合金に添加金属元素粉末を添加してメカニカルアロイング処理して得た合金と比較すると、10分程度の時間で水素を吸蔵するという極めて驚くべき効果を示し、また、吸蔵した水素を150℃程度で確実に放出できる。

【0021】図3は、溶製した $Mg_2Ni_{0.9}M$ (Mn、Cu、Si、Al、Ca、Y、La)0.1合金(目標値)に、1モルのニッケル粉末を加え、遊星ボールミルに直径20mmのボールとともに装入し、150 r.p.m(4 G)で10時間メカニカルアロイング処理した後のX線回折図である。同図の結果からわかるように、各添加元素とも極わだった回折ピークを示すものがなく、いずれのM元素とも、これら

を添加して溶製して得たものは全て合金化してしかも非晶質化していることがわかる。

【0022】

【実施例】（実施例1）10kg高周波溶解炉（減圧アルゴン雰囲気）に、表1に示す組成の合金となるようにマグネシウム、ニッケルおよびM元素（Mは、表1に示す各種添加元素）を装入して1kgの合金を溶製し、水冷定盤に铸込んだ。ついで、上記合金を図1に示すフリッチュ社製遊星型ボールミルで、100メッシュ以下に粉碎した合金を500mlの容器中に装入し、直径20mmのステンレス

製ボール22個をアルゴン雰囲気と同容器内に装入し、150r.p.m.の回転速度で回転させてメカニカルアロイング処理を施した。そして、メカニカルアロイング処理後の合金の水素吸蔵放出特性を測定するために、ジーベルツ法の原理を用いた装置にて、100℃で真空排気後、水素を1MPa導入し、水素吸蔵特性を測定した。その後、水素放出特性を測定した。

【0023】

【表1】

| | 目標組成 | 溶解後 |
|----|------------------------|--------------------------|
| La | $Mg_2Ni_{0.9}La_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.88}La_{0.09}$ |
| Y | $Mg_2Ni_{0.9}Y_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.95}Y_{0.11}$ |
| Ca | $Mg_2Ni_{0.9}Ca_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.89}Ca_{0.05}$ |
| Al | $Mg_2Ni_{0.9}Al_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.86}Al_{0.08}$ |
| Si | $Mg_2Ni_{0.9}Si_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.81}Si_{0.06}$ |
| Cu | $Mg_2Ni_{0.9}Cu_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.88}Cu_{0.09}$ |
| Mn | $Mg_2Ni_{0.9}Mn_{0.1}$ | $Mg_2Ni_{0.91}Mn_{0.09}$ |

【0024】図4は、本発明方法で得られた非晶質マグネシウムニッケル系合金のうち、 $Mg_2Ni_{1.9}La_{0.1}$ 合金の水素吸蔵特性を示したものであり、100℃、1MPaで15分という極めて短時間で水素平衡圧に達した（水素を吸蔵した）ことがわかった。また、図5は、同合金の水素放出特性を示したものであり、130℃から水素放出を開始していることがわかった。なお、放出特性の測定は、熱重量/示差熱分析によった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、マグネシウム、ニッケルに第3元素（M元素）を予め溶解固溶させた合金を出発原料としてメカニカルアロイング処理することで、酸化等の被害を受けにくく、M元素が均一に分散固溶した非晶質Mg-Ni基水素吸蔵合金を製造することができる。とくにM元素を予め溶解固溶させることで短時間のミリング処理で非晶質化させることがで

きる。また、得られた合金については、水素吸蔵速度が大幅に改善され、かつ、放出温度の低下も実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメカニカルアロイング処理に用いられるボールミルの断面図。

【図2】ボールミル容器内のメカニカルアロイング時の合金の運動の様子を示す説明図。

【図3】メカニカルアロイング処理した後の合金のX線回折図。

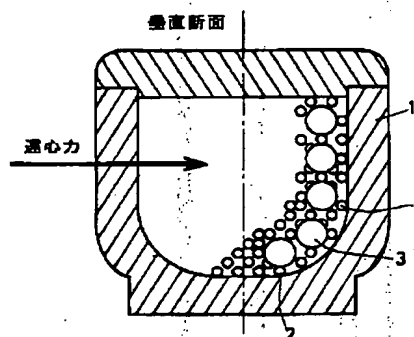
【図4】 $Mg_2Ni_{0.9}La_{0.1}$ 合金の水素吸蔵特性図。

【図5】同合金の水素放出特性図。

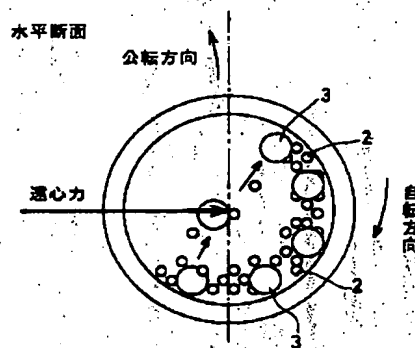
【符号の説明】

- 1 遊星ボールミル
- 2 合金粉末
- 3 粉碎ボール

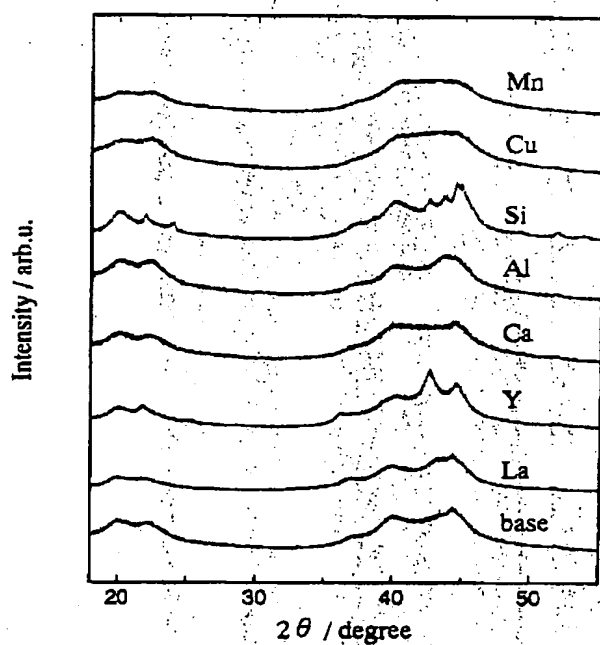
【圖 1】



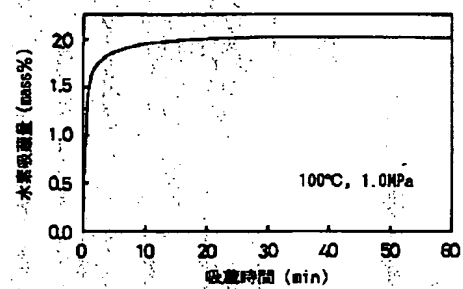
【圖 2】



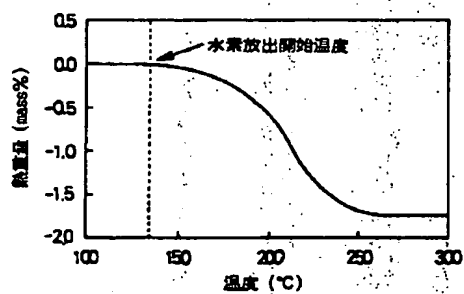
【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

C 2 2 C 23/00
45/00

F I

C 2 2 C 23/00
45/00

(72) 発明者 笹井 興士

東京都中央区日本橋小網町 8 番 4 号 日本
重化学工業株式会社内